ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AOÛT 1951.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la valeur d'un déterminant fonctionnel.*
Note de M. **Jean Chazy**.

Calcul indirect de la valeur absolue d'un déterminant de la Mécanique céleste.

En Mécanique céleste on est amené à représenter un mouvement elliptique dans l'espace à six dimensions, tantôt par les trois coordonnées x, y, z du point en mouvement par rapport à trois axes rectangulaires passant au centre d'attraction, et par les dérivées de ces coordonnées par rapport au temps x', y', z', tantôt par les six éléments elliptiques classiques a, e, i, θ, ϖ, τ. Je rappelle que ces six éléments, constants dans le mouvement non troublé, variables dans le mouvement troublé, sont successivement le demi-grand axe, l'excentricité, l'inclinaison de l'orbite, la longitude du nœud, la longitude du périhélie, et l'instant du passage au périhélie où s'annulent les trois anomalies. Et l'on est amené à considérer [1] les déterminants fonctionnels des six variables du premier système par rapport aux six éléments du second système, et inversement, soit

$$\frac{D(x, x', y, y', z, z')}{D(a, e, i, \theta, \varpi, \tau)} = \Delta \quad \text{et} \quad \frac{D(a, e, i, \theta, \varpi, \tau)}{D(x, x', y, y', z, z')} = \frac{1}{\Delta}.$$

Le calcul direct du déterminant Δ est laborieux; on peut calculer indirectement ce déterminant, ou du moins sa valeur absolue, par la voie suivante.

---

[1] *Voir* par exemple Chazy, *Journal de Mathématiques*, 4e série, 8, 1929, p. 373; G. D. Birkhoff notamment a souvent considéré de telles réprésentations.

Les six équations de la théorie des perturbations, appelées souvent équations de Lagrange, expriment les dérivées des six éléments elliptiques dC_i/dt en fonctions linéaires des six dérivées partielles $\partial R/\partial C_k$, si C_i et C_k sont deux quelconques des six éléments, et si R est la fonction perturbatrice, soit

$$\frac{dC_i}{dt}=\sum_k P_{ik}\frac{\partial R}{\partial C_k}.$$

On sait que les trente-six coefficients P_{ik} sont les parenthèses de Poisson

$$P_{ik}=\frac{D(C_i, C_k)}{D(x, x')}+\frac{D(C_i, C_k)}{D(y, y')}+\frac{D(C_i, C_k)}{D(z, z')},$$

et par suite forment un tableau symétrique gauche, dont il suffit *a priori* de calculer quinze éléments. Si les éléments de chaque ligne sont, dans l'équation qui exprime la dérivée dC_i/dt correspondante, les coefficients des différentes dérivées $\partial R/\partial C_k$, et si l'on introduit le moyen mouvement n égal à la quantité $\sqrt{\mu/a^3}$, μ désignant le coefficient attractif par unité de masse, ce tableau est le suivant ([2]) :

	$\frac{\partial R}{\partial a}$.	$\frac{\partial R}{\partial e}$.	$\frac{\partial R}{\partial i}$.	$\frac{\partial R}{\partial \theta}$.	$\frac{\partial R}{\partial \varpi}$.	$\frac{\partial R}{\partial \tau}$.
$\frac{da}{dt}$	0	0	0	0	0	$-\frac{2}{n^2 a}$
$\frac{de}{dt}$	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{1-e^2}}{na^2 e}$	$-\frac{1-e^2}{n^2 a^2 e}$
$\frac{di}{dt}$	0	0	0	$-\frac{1}{na^2\sqrt{1-e^2}\sin i}$	$-\frac{\operatorname{tg}\frac{i}{2}}{na^2\sqrt{1-e^2}}$	0
$\frac{d\theta}{dt}$	0	0	$\frac{1}{na^2\sqrt{1-e^2}\sin i}$	0	0	0
$\frac{d\varpi}{dt}$	0	$\frac{\sqrt{1-e^2}}{na^2 e}$	$\frac{\operatorname{tg}\frac{i}{2}}{na^2\sqrt{1-e^2}}$	0	0	0
$\frac{d\tau}{dt}$	$\frac{2}{n^2 a}$	$\frac{1-e^2}{na^2 e}$	0	0	0	0

Ainsi, parmi les trente-six éléments du tableau, dix seulement sont différents de zéro, et l'on obtient immédiatement la valeur du déterminant correspondant

$$\| P_{ik} \|=\left(\frac{2}{n^2 a}\right)^2\left(\frac{\sqrt{1-e^2}}{na^2 e}\right)^2\left(\frac{1}{na^2\sqrt{1-e^2}\sin i}\right)^2=\frac{4}{n^8 a^{10} e^2 \sin^2 i}.$$

---

[2] Dans le *Traité de Mécanique céleste* de Tisserand, tome 1, figurent deux systèmes différentiels voisins : dans l'un (p. 169) l'élément τ est remplacé par la variable $\varepsilon=\varpi-n\tau$, dans l'autre (p. 187) les éléments ϖ et τ sont remplacés par les variables $\omega=\varpi-\theta$ et $\varkappa=-n\tau$.

Or l'on sait (³) que le même déterminant est égal au carré du déterminant fonctionnel désigné précédemment par $1/\Delta$:

$$\| P_{ik} \| = \frac{1}{\Delta^2}, \qquad \text{d'où} \qquad \Delta = \pm \frac{n^4 a^5 e \sin i}{2}.$$

On constate de même que, dans un mouvement plan ayant lieu dans le plan xOy, en fonction des variables x, x', y, y' et des quatre éléments a, e, ϖ, τ, et dans un mouvement rectiligne sur l'axe Ox, en fonction des variables x, x' et des deux éléments a, τ, on a les expressions

$$\frac{D(x, x', y, y')}{D(a, e, \varpi, \tau)} = \pm \frac{n^3 a^3 e}{2\sqrt{1-e^2}}, \qquad \frac{D(x, x')}{D(a, \tau)} = \pm \frac{n^2 a}{2}.$$

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des additions sur le diagramme d'équilibre de la transformation ordre ⇌ désordre, dans les ferronickels réversibles.* Note de MM. **Pierre Chevenard** et **Émile Josso**.

Influence exercée par une addition de cuivre ou de molybdène sur la température critique Tc de la transformation ordre ⇌ désordre, dans les ferronickels préparés par frittage. Diagrammes d'équilibre de cette transformation dans les alliages additionnés de 5 % Cu ou de 4 % Mo.

Comme il a été montré dans une Note antérieure (¹), la température critique Tc de la transformation ordre ⇌ désordre dans les ferronickels binaires voisins de Ni_3Fe, préparés par frittage, varie avec la teneur en nickel et obéit à un diagramme d'équilibre qui a été construit entre 68 et 80 % Ni. Après addition modérée de cuivre ou de molybdène, l'aptitude à la mise en ordre se retrouve; mais elle est moindre, et ces additions modifient le caractère de la surstructure d'une manière assez profonde pour qu'il ait paru nécessaire d'étudier en détail les modalités de leur action.

Des ferronickels ternaires très purs formant deux séries, l'une avec 5 % de cuivre et l'autre avec 4 % de molybdène, ont été préparés par frittage. Un premier problème consistait à déterminer, pour chacun d'eux, la température critique Tc qui sépare les domaines de stabilité respectifs de l'état ordonné et de l'état désordonné. Les alliages au cuivre ont été soumis à l'analyse dilatométrique, tandis que la méthode thermomagnétique a été reconnue plus sensible pour les alliages au molybdène. La justification de ces techniques

(³) *Voir* par exemple Andoyer, *Cours de Mécanique céleste*, **1**, 1923, p. 28-29; et Chazy, *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 1043.

(¹) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1467.

ainsi que les procédés mis en œuvre pour élaborer les courbes expérimentales ont déjà été exposés en détail ([2]).

En réalité, aucun de ces alliages ternaires ne possède une véritable température critique caractérisée par une discontinuité dans les états structuraux. La figure 1 illustre ce fait : elle représente, pour deux alliages, en fonction de la température de recuit Θr maintenue pendant 100 h, l'évolution du degré d'ordre, repéré en unités arbitraires par l'amplitude $\Delta l/l$ de l'anomalie dilatométrique associée. L'un de ces alliages est un ferronickel pur à 74 % Ni et l'autre, un ferronickel cuivré Ni 72, Cu 5 %. Tous deux correspondent sensiblement, dans leurs familles respectives, aux compositions les plus aptes à la mise en ordre.

Or, tandis que le ferronickel voisin de Ni^3Fe accuse une quasi-disconti-

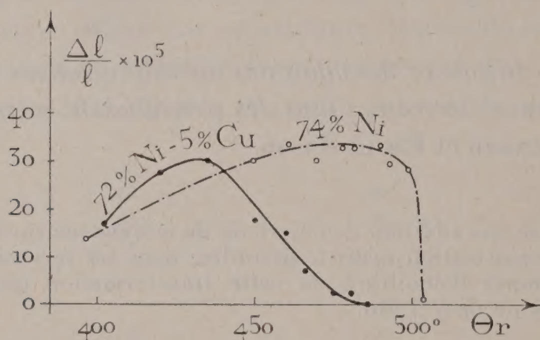


Fig. 1.

nuité, au point qu'un gain de quelques degrés suffit à faire passer de l'état ordonné à l'état désordonné, ce même passage s'effectue, d'une manière beaucoup plus progressive pour l'alliage cuivré. Néanmoins, on peut déterminer avec une approximation généralement meilleure que $\pm$ 5 degrés, la température au-dessous de laquelle l'ordre commence à apparaître. Par convention, cette température-seuil va être assimilée à une température critique, afin de comparer entre eux les différents alliages, quant à la stabilité thermique de leur état ordonné.

La figure 2 représente la variation de la température Tc ainsi déterminée avec la teneur en nickel, dans les deux séries d'alliages à 5 % Cu et à 4 % Mo, et dans les ferronickels binaires. Les diagrammes ont été établis entre 64 et 76 % Ni pour les alliages au Cu, entre 70 et 78 % Ni pour les alliages au Mo; à l'extérieur de ces limites, en effet, la température Tc n'est plus déterminée avec une précision suffisante.

Les additions étudiées ont toutes deux pour effet d'abaisser la température

---

([2]) *Revue de Métallurgie*, 47, 1950, p. 769.

critique Tc. En outre, la présence de cuivre fait rétrograder l'abscisse du maximum qui correspond à l'alliage cuivré le plus apte à s'ordonner. Il semble donc, qu'en partie au moins, les atomes de cuivre jouent dans la surstructure le même rôle que les atomes de nickel. L'action du molybdène, au contraire, semble limitée à un effet de dilution, traduit par une atténuation considérable de $\Delta l/l$, anomalie de volume.

Les diagrammes de la figure 2 sont valables pour des alliages très purs

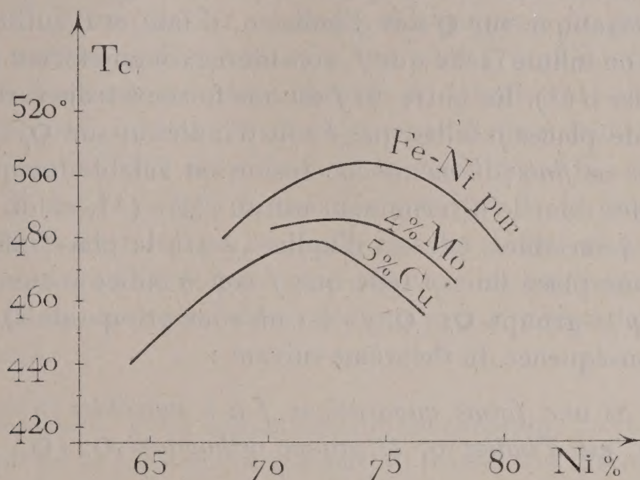


Fig. 2.

obtenus par frittage. Les températures critiques sont un peu plus élevées pour les alliages fondus et forgés.

CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les groupes orthogonaux rationnels à trois et quatre variables.* — Note de M. **Jean Dieudonné**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On montre dans cette Note que tous les groupes orthogonaux à trois variables $\mathbf{O}_3(\mathbf{Q}, f)$ sur le corps des nombres rationnels, pour les formes f d'indice o, admettent une suite infinie décroissante de sous-groupes distingués dont l'intersection est l'élément neutre. La même propriété est vraie pour les groupes à quatre variables lorsque la forme f est soumise à certaines restrictions.

1. Nous dirons qu'un groupe G est *quasi résoluble* s'il existe une suite décroissante (G_n) de sous-groupes distingués de G, dont l'intersection est l'élément neutre, telle que G_n/G_{n+1} soit un groupe fini qui est abélien à partir

d'une certaine valeur de n. Le but de cette Note est de démontrer le théorème suivant, qui généralise des exemples donnés dans un ouvrage antérieur [1].

THÉORÈME 1. — *Le groupe orthogonal* $O_3(Q, f)$ *sur le corps* Q *des nombres rationnels est quasi résoluble lorsque la forme quadratique* f *est d'indice* o. *Il en est de même de* $O_4(Q, f)$ *lorqu'on suppose en outre que* f *est une forme indéfinie ou que le discriminant de* f *est un carré.*

2. D'après la théorie des formes quadratiques sur Q, due à Hasse, pour qu'une forme quadratique sur Q soit d'indice o, il faut et il suffit qu'il existe une place p (finie ou infinie) telle que f, considérée comme forme quadratique sur Q_p, soit d'indice o [2]. En outre, si f est une forme à trois variables, il y a un nombre *pair* de places p telles que f soit d'indice o sur Q_p [3], donc au moins l'une d'elles est *finie*; la même conclusion est valable lorsque f est une forme à 4 variables dont le discriminant est un carré [4]; enfin, si f est une forme indéfinie à 4 variables, elle est d'indice ≥ 1 à la place infinie, donc il existe au moins une place finie p telle que f soit d'indice o sur Q_p. Comme pour toute place p le groupe $O_n(Q, f)$ est un sous-groupe de $O_n(Q_p, f)$, le théorème 1 est conséquence du théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Si une forme quadratique* f *à* n *variables* $(n = 3, 4)$ *sur un corps p-adique* Q_p *est d'indice* o, *le groupe orthogonal* $O_n(Q_p, f)$ *est quasi résoluble.*

3. Pour démontrer le théorème 2, supposons la forme f rapportée à une base orthogonale telle que $f(x) = \sum_{k=1}^{n} \rho_k \xi_k^2$, où les ρ_k sont des entiers p-adiques d'ordre zéro ou 1, ce qui est toujours possible. Nous allons voir qu'il existe un nombre $-r < 0$ tel que *toute matrice orthogonale* $U = (\alpha_{ij})$ *ait ses éléments d'ordre* $\geq -r$. En effet, on a les relations $\sum_{k=1}^{n} \rho_k \alpha_{kj}^2 = \rho_j$ pour $1 \leq j \leq n$; si notre assertion était inexacte, pour tout entier $h > 0$, il existerait des solutions en entiers p-adiques de la congruence $\sum_{k=1}^{n} \rho_k x_k^2 \equiv 0 \pmod{p^{2h}}$ où un au moins des x_k est une unité p-adique; mais lorsqu'il en est ainsi et que $h \geq 2$ (pour $p \neq 2$), ou $h \geq 3$ (pour $p = 2$), il existe des entiers p-adiques y_k tels que l'on

---

(1) J. DIEUDONNÉ, *Actual. Scient. et Ind.*, n° 1040, Paris, Hermann, 1948. Je conserve les notations et la terminologie de cet Ouvrage.

(2) *Voir* par exemple E. WITT, *J. de Crelle*, 176, 1936, p. 31-44, en particulier p. 41, Satz 19.

(3) *Cf.* WITT, *loc. cit.*, p. 41.

(4) *Cf.* WITT, *loc. cit.*, p. 39.

ait $\sum_{k=1}^{n} \rho_k(x_k + p^{h+1} y_k)^2 \equiv 0 (\mathrm{mod}\, p^{2h+2})$, d'où l'on déduit aussitôt par un raisonnement classique ([5]) que l'équation $\sum_{k=1}^{n} \rho_k z_k^2 = 0$ admet des solutions non triviales dans $\mathbf{Q}_p$, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Le groupe $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}_p, f)$ est donc un sous-ensemble du produit $(p^{-r}\mathbf{Z}_p)^{n^2}$ dans l'espace $\mathbf{Q}_p^{n^2}$. Comme ce produit est compact et que $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}_p, f)$ est fermé dans $\mathbf{Q}_p^{n^2}$ (puisque défini par des relations algébriques), le groupe $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}_p, f)$ est *compact et totalement discontinu*. On sait alors ([6]) qu'il existe dans $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}_p, f)$ un système fondamental (dénombrable et décroissant) de voisinages G_m de l'élément neutre I, qui sont des sous-groupes distingués de $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}_p, f)$, à la fois ouverts et fermés. En outre, un de ces voisinages G_s est contenu dans le voisinage de I (dans $\mathbf{Q}_p^{n^2}$) formé des matrices de la forme $I + pV$, où les éléments de V sont entiers p-adiques; on en déduit aisément que G_s est un groupe *p-primaire* ([7]), et par suite que tous les quotients G_m/G_{m+1} sont des p-groupes (donc sont résolubles) dès que $m \geq s$, ce qui achève de démontrer le théorème 2.

4. *Remarques*. — 1° La démonstration du théorème 2 s'étend immédiatement à tout corps valué localement compact et totalement discontinu de caractéristique $\neq 2$. On en déduit que le théorème 1 est encore valable sur un corps de nombres algébriques réels dont tous les conjugués sont imaginaires ([8]).

2° La démonstration du théorème 1 montre que le problème de la structure de $\mathbf{O}_4(\mathbf{Q}, f)$ ne reste ouvert que lorsque f est une forme définie positive et qui est d'indice > 0 pour toute place finie p telle que le discriminant de f soit un carré dans $\mathbf{Q}_p$. Ce cas et le cas $n = 5$ sont donc les seuls où la structure de $\mathbf{O}_n(\mathbf{Q}, f)$ soit inconnue, car j'ai démontré dans un travail à paraître dans un autre recueil, que pour $n \geq 6$, le groupe projectif $P\Omega_n(\mathbf{Q}, f)$ est toujours *simple*.

([5]) *Voir* par exemple B. W. Jones, *Carus Math. Monographs*, n° **10**, 1950, en particulier p. 21-24.

([6]) *Voir* N. Bourbaki, *Topologie générale*, chap. III-IV, *Actual. Scient. et Ind.*, n° **916**, Paris, Hermann, 1942, p. 33, exerc. **19**.

([7]) J. Braconnier, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 304.

([8]) *Cf.* Witt, *loc. cit.*, p. 39-42.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une classe de représentations canoniques.* Note de Mme **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. Gaston Julia.

Cette Note a pour but de montrer comment les fonctions préholomorphes, que nous avons définies antérieurement ([1]) et appliquées à la représentation conforme d'un domaine simplement connexe sur un triangle ou un rectangle, permettent de résoudre le problème de la représentation conforme d'un domaine quelconque sur un domaine canonique constitué par un rectangle muni de fentes parallèles à l'un de ses côtés. La méthode se rattache au principe de minimum de Hilbert; mais le procédé constructif envisagé ici assure l'existence de la solution et permet d'en donner une approximation numérique effective par simple résolution d'un système d'équations linéaires.

a. Domaines polygonaux particuliers. — Soit D un domaine borné dont la fermeture $\overline{D}$ est la réunion d'un nombre fini de carrés fermés appartenant à un quadrillage régulier du plan. La frontière de D se compose d'un nombre fini, soit $p+1$, de lignes polygonales fermées C_0, C_1, C_2, ... C_p, dont l'une au moins, soit C_0, ne se réduit pas à un point. Sur C_0 nous choisirons quatre sommets distincts, a, b, c, d, du quadrillage, se succédant dans cet ordre. Nous supposerons les côtés du quadrillage respectivement parallèles aux axes de coordonnées $x'x$, $y'y$, et nous désignerons par R_n le réseau obtenu en divisant chacun des carrés constituant D en 4^n carrés égaux au moyen de parallèles aux axes.

Ceci étant posé, soit $\mathcal{F}_n$ $(n \geq 1)$ la famille des fonctions réelles P définies sur l'ensemble R'_n des nœuds ([1]) de R_n ayant même parité ([1]) que *abcd* et satisfaisant aux conditions suivantes :

$$P = \xi_0 \text{ (resp. } \xi'_0\text{) sur l'arc } ad \text{ (resp. } bc\text{) de } C_0;$$
$$P = \text{const. sur chacun des arcs } C_i (i = 1, 2, \ldots, p).$$

Dans $\mathcal{F}_n$ il existe une fonction P_n et une seule (déterminée par un système linéaire) qui réalise le minimum de l'expression

$$A_n(P) = \sum_{i,j} [P(z_i) - P(z_j)]^2,$$

la somme Σ étant étendue à toutes les arêtes $z_i z_j$ de R'_n contenues dans D.

Cette fonction P_n est préharmonique ([1]) sur R'_n; on peut la prolonger en une fonction $\mathring{P}_n$, continue dans D, et lui associer une autre fonction $\mathring{Q}_n$, continue

([1]) *Bulletin des Sc. Math.*, 68, Septembre 1944, p. 1-29.

dans D et définie à une constante près, telle que la fonction f_n formée par les valeurs de $\mathring{f}_n = \mathring{P}_n + i\mathring{Q}_n$ aux nœuds de R_n, soit préholomorphe sur R_n. La propriété de minimum de $A_n(P_n)$ permet de montrer que Q_n est uniforme et satisfait à $Q_n = \text{const.}$ sur chacun des arcs *ab*, *cd* de C_0. On peut donc supposer $Q_n = \eta_0$ sur l'arc *ab*, η_0 étant donné.

On a d'autre part

$$\iint_D \left[\left(\frac{\partial \mathring{P}_n}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathring{P}_n}{\partial y}\right)^2\right] dx\,dy < A_n(P_n), \qquad \iint_D \left[\left(\frac{\partial \mathring{Q}_n}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathring{Q}_n}{\partial y}\right)^2\right] dx\,dy < A_n(P_n).$$

Du fait que la suite $A_n(P_n)$ est non croissante et que les fonctions P_n, Q_n sont monotones au sens de Lebesgue ([2]), on déduit l'égale continuité de ces fonctions. Or la limite $f = P + iQ$ d'une suite partielle convergente de fonctions f_{n_p} est holomorphe dans D et satisfait à

$P = \xi_0$ (resp. ξ'_0) sur l'arc *ad* (resp. *bc*) de C_0;
$P = \text{const.}$ sur chacun des arcs $C_i (i = 1, 2, \ldots, p)$;
$Q = \eta_0$ (resp. $= \text{const.}$) sur l'arc *ab* (resp. *cd*) de C_0.

Donc f réalise la représentation conforme de D sur un rectangle $\alpha\beta\gamma\delta$ dont le côté $\alpha\beta$ est donné, muni de fentes perpendiculaires à ce côté, avec correspondance des points *abcd* et $\alpha\beta\gamma\delta$. Une telle représentation étant unique, la suite f_n tout entière converge vers f.

Il serait intéressant de majorer la différence $|f - f_n|$, qui, à l'intérieur de D, est de l'ordre de 2^{-n}.

B. *Cas d'un domaine quelconque.* — Soit D un domaine quelconque, de connexion finie ou infinie. Nous supposerons que D admet un continu frontière isolé C_0 ne se réduisant pas à un point, et nous choisirons sur C_0 quatre bouts premiers *a*, *b*, *c*, *d*. Un quadrillage régulier Q_0 du plan étant donné, nous désignerons par Q_ν le quadrillage obtenu en divisant chaque maille de Q_0 en 4^ν carrés égaux, par D le plus grand domaine connexe, constitué au moyen de mailles de Q_ν, contenu dans D et contenant un point z_0 donné de D. Pour ν assez grand, il est possible de choisir quatre points a_ν, b_ν, c_ν, d_ν, situés sur un même continu frontière C_0^ν de D_ν, et convergeant respectivement vers *a*, *b*, *c*, *d*. Soit f_ν la fonction qui représente conformément D sur un rectangle $\alpha\beta\gamma_\nu\delta_\nu$ admettant un côté $\alpha\beta$ donné et muni de fentes perpendiculaires à ce côté, avec correspondance des points a_ν b_ν c_ν d_ν et $\alpha\beta\gamma_\nu\delta_\nu$. La suite f_ν converge vers la fonction f qui réalise la représentation conforme de D sur un rectangle $\alpha\beta\gamma\delta$ muni de fentes perpendiculaires à $\alpha\beta$ (les fentes pouvant se réduire à des points).

([2]) *Rend. Circ. Mat. Palermo*, **24**, 1907, p. 371-402.

L'étude de l'approximation de f par f_1 se fait par des méthodes déjà utilisées ([3]).

ÉLECTRONIQUE. — *Le magnétron en régime statique de charge d'espace : magnétrons à anode centrale.* Note de M. **Jean-Loup Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude du régime bidromique ne fait apparaître aucune des difficultés signalées pour le magnétron classique. Le temps de transit reste fini pour toute valeur de b/a. Quand b/a tend vers 1 le régime tend vers celui du magnétron plan.

Dans une série de Notes récentes, ([1]), ([2]), ([3]), nous avons montré comment se présente la théorie du magnétron en régime statique de charge d'espace quand on l'envisage du point de vue des grandeurs de champ (distribution de

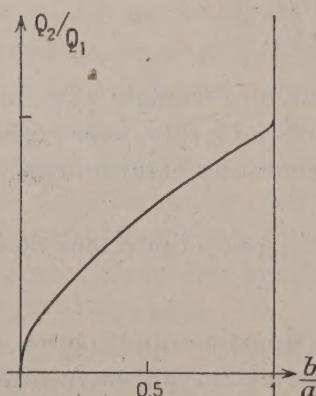


Fig. 1.

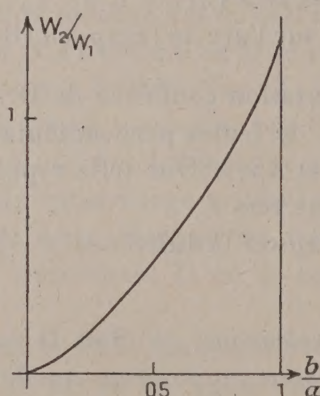


Fig. 2.

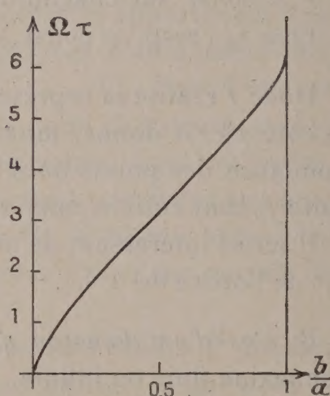


Fig. 3.

potentiel, densité de charge d'espace) et de leurs intégrales (charge d'espace totale, énergie totale, temps de transit). Nous avons analysé les difficultés que présente le passage au cas limite du magnétron plan en montrant qu'il existe une valeur critique du rapport b/a pour laquelle le régime bidromique se confond avec le régime de Brillouin.

Il est possible d'étudier par les mêmes méthodes les magnétrons dans lesquels le rôle des électrodes est inversé (cathode périphérique, anode centrale).

([3]) S. E. Warschawski, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 69, 1950, p. 335-356; et J. Ferrand, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 132-134.

([1]) G.-A. Boutry et J.-L. Delcroix, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1413.

([2]) J.-L. Delcroix et G.-A. Boutry, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1653.

([3]) J.-L. Delcroix, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2298.

Le régime bidromique et le régime singulier de Brillouin sont encore mathématiquement possibles tous deux; mais ce dernier ne s'introduit pas naturellement comme limite du régime bidromique : si l'on caractérise celui-ci comme précédemment par la valeur du rapport b/a (b rayon de la surface de coupure, a rayon de la cathode), on peut faire varier b/a de façon continue de 0 à 1; les figures 1, 2 et 3 représentent les grandeurs physiques relatives au régime bidromique

Q_2 charge d'espace totale,
W_2 énergie totale de l'atmosphère électronique,
$\Omega\tau$ temps de transit réduit ($\Omega = eH/mc$).

Pour les deux premières on a pris comme terme de comparaison les quantités correspondantes Q_1 et W_1 relatives au régime de Brillouin.

Le temps de transit reste toujours fini; la distribution de charge d'espace ne comporte jamais d'anneau intermédiaire de densité maxima. Quand b/a tend vers zéro elle tend vers celle d'une diode à anode filiforme étudiée par Langmuir et Catherine Blodgett [4]. Quand b/a tend vers 1 le régime bidromique se contracte régulièrement; la distribution tend vers celle d'un magnétron plan sans aucune des singularités signalées pour le magnétron classique [3]. La forme des courbes au voisinage des deux cas limites $b/a = 0$ et $b/a = 1$ peut être précisée par des formules d'approximation.

ÉLECTROLYSE. — *Sur l'électrolyse de l'acide phosphorique entre électrodes de cuivre. Polissage électrolytique.* Note (*) de Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Paul Pascal.

1° La dissolution anodique du cuivre se produit en deux temps.
2° Le polissage a lieu dans la mesure où peut exister un phosphate acide hydroxylé $PO_4(OH)CuH_2$ qui constitue la « couche visqueuse », en équilibre avec l'oxyde à la surface de l'électrode, et l'acide en solution. On relie ainsi passivité et polissage électrolytique.

Les travaux récents [1], [2], [3], [4], [5] sur la nature et le rôle de la couche visqueuse anodique présentent des divergences dues sans doute à la difficulté

---

(4) *Phys. Rev.*, 22, 1923, p. 347-356.

(*) Séance du 6 août 1951.

(1) Mercadié, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 581.

(2) El Halfawy, *Arc. orig. C. Doc., CNRS*, n° 292, 1949.

(3) Batashev-Nikitin, *Zh. prikadl. Khim. SSRR*, 23, 1950, p. 263.

(4) Walton, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 219.

(5) Tegart-Vines, *Rev. Metall.*, 48, 1951, p. 245.

de recueillir, conserver, et traiter chimiquement, sans la détériorer, une couche très mince, formée en milieu presque anhydre.

Cette étude est reprise par quatre méthodes simultanées : 1° mesure du potentiel anodique ([6]); 2° spectrographie infrarouge; 3° polarographie; 4° analyse chimique et titrage des acidités libres. La cellule électrolytique est en « H »: l'anode, horizontale, perforée, laisse s'écouler lentement la « couche visqueuse » qui est soutirée au bas de la branche anodique : le produit formé se trouve ainsi en contact avec l'acide phosphorique du bain, mais cela ne doit pas modifier sensiblement sa composition. Dans les cas 2° et 3°, préparation et mesure physique sont effectuées en un quart d'heure en tout. Les méthodes 3° et 4° qui nécessitent une dilution et l'addition de réactifs ne peuvent être déterminantes à elles seules.

1° La courbe (I), « Densité de courant D/Potentiel anodique η », a la forme classique ([6]); sa transformée logarithmique (II), « LogD/η », se décompose en plusieurs segments sensiblement rectilignes. La comparaison de ces courbes révèle que pour les bains étudiés (PO_4H_3 : 500 g : l à 700 g : l), la portion AB de (I) englobe en fait trois processus : on distingue sur (II) les segments :

a. AA′ (non rectiligne) pas de polissage, c'est le début de l'ionisation.

b. A′A″ : apparition des stries noirâtres signalées par Jacquet ([7]). La couche soutirée est très réductrice. Si on lui ajoute immédiatement de l'ammoniaque et fait un dosage polarographique, on constate l'absence de la vague habituelle Cu_{II}—Cu_I à 0,27 volt mais seulement la vague Cu_I—Cu à 0,54 volt ([8]). Au retour, faisant décroître le potentiel appliqué, la vague Cu_I—Cu_{II} se manifeste. Le passage du cuivre en solution se ferait donc initialement à l'état cuivreux, grâce sans doute à la formation d'un composé peu soluble dans l'acide phosphorique, constituant le film noirâtre.

c. A″B. Au delà du point représentatif A″, la vague Cu_{II}—Cu_I se manifeste toujours. Le brillantage peut déjà apparaître, et des gouttes foncées tomber dans le compartiment anodique. Parfois les phénomènes de diffusion masquent la fin du processus à l'électrode, et les points B et A″ sont pratiquement confondus. Au delà du point représentatif A″, et jusqu'aux densités de

---

([6]) Cf. Audubert, Bonnemay et Lewartowicz, *Jour. Rech. CNRS*, n° 12, 1950,.

([7]) *Bull. soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 705.

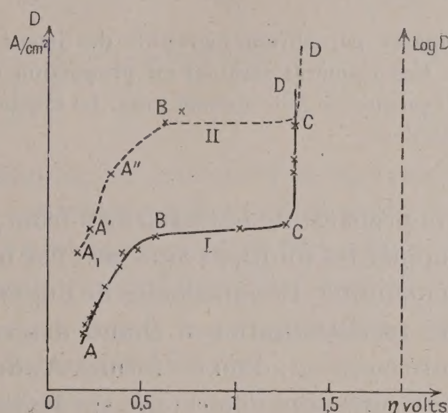
([8]) Heyrovsky, *Polarographie*.

([9]) Laforgue-Kantzer. *Ann. Chim.*, (12), 5, 1950, p. 819.

([10]) Expériences effectuées au laboratoire de M. Barchewitz avec l'aide théorique et pratique de Mme R. Mathis-Noël, opération suivie avec un enregistreur électrolytique prêté par M. Epelboim : je les remercie vivement.

courant très élevées, n'apparaissent que des ions cuivriques. Après le début du dégagement d'oxygène (zone CD), on observe dans les creux du piquetage la formation de phosphate $(PO_4)_2Cu_3$.

2° *A priori*, on pouvait penser que dans le champ anodique intense, l'anion phosphorique lui-même se trouvait modifié. Les spectres d'absorption infrarouge ([10]) réalisés dans la région $2\mu - 15\mu$, avec des échantillons prélevés aux divers stades de l'électrolyse permettent de répondre; les spectres sont identiques à celui de $PO_4H_2^-$ dans la région $6\mu - 15\mu$ ([9]) ([11]); ils présentent en outre deux bandes à $3,38\mu$ et $2,94\mu$ attribuables à OH^- libre, et associé.



Or les dosages chimiques et acidimétriques de 20 échantillons de la zone BC ne concordent bien ni avec les formules du type $(PO_4H_2)_2Cu$, xPO_4H_3, ni avec celles du type PO_4HCu, xPO_4H_3 mais suggèrent l'existence d'un composé PO_5CuH_3, xPO_4H_3 où deux acidités seraient de force moyenne. D'autre part, les sels hydroxylés sont fréquents dans la chimie du cuivre : l'étude de la structure de la libethenite naturelle $PO_4(OH)Cu_2$ révèle les ions PO_4^{---}, OH^-, et Cu^{++} ([12]). On peut donc penser que la couche visqueuse serait formée du composé $PO_4(OH)CuH_2$. La présence de l'oxhydrile permet de comprendre la viscosité, la nécessité de se trouver en milieu non totalement anhydre ([13]), le rôle adjuvant de la soude ([5]), de la glycérine, etc. N'importe quel acide ne pourra constituer un bon bain de polissage, puisque la condition essentielle du polissage nous paraît être l'existence d'un tel composé en équilibre à la fois avec l'oxyde et avec l'acide. On peut ainsi relier le polissage à

([11]) DUVAL et LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **14**, p. 976.

([12]) WELLS, *Structural inorganic chemistry*, p. 384.

([13]) DARMOIS, EPELBOIM et AMINE, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 386.

un autre phénomène toujours coexistant, la passivité. Inversement la passivation n'entraînerait dans cette façon de voir le polissage chimique que s'il existait un composé de cette forme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des isoméries optiques des alcaloïdes du quinquina.* Note de MM. **Pierre Baranger** et **Roger Maréchal**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible de séparer par chromatographie des isomères optiques dans la quinine et la quinidine. Ces isomères seraient en proportion équimoléculaire dans les alcaloïdes considérés jusqu'à ce jour comme purs. La cinchonine et la cinchonidine n'ont pu être dédoublées.

La mise au point de la préparation industrielle à froid de la quinine nous a conduits à chromatographier les solutions aqueuses des bases : quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine. Les alcaloïdes de départ sont purifiés par les méthodes classiques de recristallisation à chaud des sulfates ou des bases, jusqu'à pouvoir rotatoire constant, d'où les formes A, décrites dans les publications. Les pouvoirs rotatoires sont déterminés sur les bases, séchées sous vide à la température ordinaire, l'humidité résiduelle étant déterminée sur un échantillon différent. La mesure est faite à 15° dans H_2SO_4 N/10; concentration de la base : M/40. Les pouvoirs rotatoires sont rapportés à la base anhydre. L'adsorbant chromatographique, choisi entre plusieurs autres ([1]), est le paradichlorobenzène bisublimé et pulvérisé.

Les solutions aqueuses d'alcaloïdes sont faites par addition d'une solution concentrée alcoolique dans un grand volume d'eau, bidistillée dans un appareil en verre. Concentration employée, environ 0,04 %. On ajuste le pH à 11 avec NH_4OH. Après chromatographie on élue par ClH normal, d'où la base adsorbée : B est reprécipitée par NH_4OH.

La solution aqueuse chromatographiée, après extraction par le trichloréthylène pur, reprise par ClH N/I, abandonne la base non adsorbée : C par reprécipitation avec NH_4OH.

Dans ces conditions la quinine et la quinidine A sont dédoublées en bases B

([1]) Tels que : naphtalène, diphényl, *o*-bromo-benzène, *o*-chlorobenzène, alcool octadécylique, hexachloréthane, heptachloropropane assymétrique.

et C, en proportion équimoléculaire. Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques des isomères.

Bases.	P. F. (°C).	$\alpha_D^{15°}$.	Solubilités (H_2O, 20°). (%).
Quinine A	172	— 284,3	0,061
Quinine B	166	— 310	0,050
Quinine C	205 (*)	+ 258	0,035
Quinidine A	171	+ 334	0,056
Quinidine B	169	+ 310	0,042
Quinidine C	166	+ 354	0,022

(*) Première fusion à 115-120° de la base hydratée.

Dans les mêmes conditions, la cinchonine et la cinchonidine donnent une portion adsorbée : B et une faible portion non adsorbée : C, dans les rapports approximatifs C/B de 15 pour la première et de 7 pour la deuxième. Les PF., $\alpha_D^{15°}$ et solubilités sont pratiquement identiques à ceux de A.

La transformation de A en B et C ou *vice versa* sous l'influence des alcalis, des acides et de la température est à l'étude.

Ces résultats suggèrent l'existence dans la quinine et dans la quinidine A d'au moins deux isomères optiques.

Les sulfates à pouvoir rotatoire constant, obtenus par recristallisations successives à chaud seraient analogues à la combinaison équimoléculaire qui existe dans l'acide paratartrique. Il est permis de penser que cette isomérie aurait son origine dans la rotation des deux noyaux autour de la copule — CHOH —.

Les résultats des travaux ou méthodes analytiques publiés à ce jour et basées sur les pouvoirs rotatoires — 284,3 et + 334,2 de la quinine et de la quinidine, devraient alors être revisés.

De même les spécifications des préparations thérapeutiques commerciales [2], ainsi que les tests de sélection des Cinchonas. Les cortex de *C. ledgeriana*, *succirubra*, *officinalis*, etc., ne contiennent pas les mêmes proportions de B et C.

---

[2] Les quinines A, B et C possèdent sur les formes sanguines de *P. relictum* et *P. gallinaceum* des activités thérapeutiques du même ordre. Les activités sur les formes exoérythrocytiques de *P. gallinaceum*, déterminées sur des lots de 20 poulets par la tech-

nique décrite par P. Baranger et M. K. Filer [*Annales de l'Institut Pasteur*, 75, p. 329 (1948)] sont les suivantes (doses 1mgr) :

	A.	B.	C.
Pourcentage d'animaux sans parasites le 16e jour.....	72	60	71
» » le 30e jour.....	17	10	14
Pourcentage d'animaux vivants le 30e jour.,.........	45	50	70

La quinine C serait donc aussi active que la quinine A.

La séance est levée à 15 h 50 mn. L. B.